

PCT/JP 2004/005457

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

16. 4. 2004

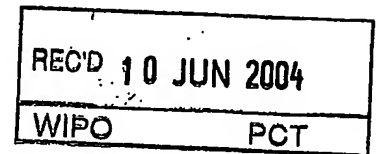
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 4 月 1 8 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 1 3 6 6 4
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 1 3 6 6 4]

出 願 人
Applicant(s): 三 菱 重 工 業 株 式 会 社

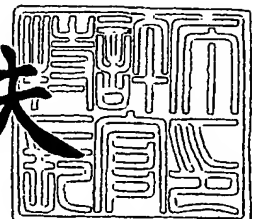


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 5 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 4 5 0 6 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 200203013

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C07C 1/00

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 大空 弘幸

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 小林 一登

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 清水 義夫

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 安武 聡信

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号 三菱重工業株式会社内

【氏名】 飯嶋 正樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号 三菱重工業株式会社内

【氏名】 尾口 彰

【特許出願人】

【識別番号】 000006208

【氏名又は名称】 三菱重工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099623

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥山 尚一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096769

【弁理士】

【氏名又は名称】 有原 幸一

【選任した代理人】

【識別番号】 100107319

【弁理士】

【氏名又は名称】 松島 鉄男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 086473

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700379

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ジメチルカーボネート合成触媒

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体酸点を有する化合物からなる担体に、強酸を担持させてなる、アセトンジメチルアセタールと超臨界状態の CO_2 とからジメチルカーボネートを得るためのジメチルカーボネート合成触媒。

【請求項 2】 前記強酸が、 SO_4^{2-} または PO_4^{3-} から選択される一以上の化合物を含む請求項 1 に記載のジメチルカーボネート合成触媒。

【請求項 3】 前記固体酸点を有する化合物が、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 から選択される一以上である請求項 1 または 2 に記載のジメチルカーボネート合成触媒。

【請求項 4】 前記 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 から選択される一以上からなる担体の比表面積が $40 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項 3 に記載のジメチルカーボネート合成触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、ジメチルカーボネートを合成するために用いられるジメチルカーボネート合成触媒に関する。さらに詳しくは、本発明は、ハンドリングが容易で、高転化率が期待できるジメチルカーボネート合成触媒に関する。

【0002】

【従来技術】

ジメチルカーボネート（以下、DMC ともいう）は、ガソリン等のオクタン値を高める燃料添加剤、エンジニアリングプラスチックであるポリカーボネートの原料、あるいはカルボニル化剤等として極めて有用な化合物である。さらには、燃料電池用の原料としての使用が期待されるため、様々な方法で、その合成が試みられている。

【0003】

従来から知られているジメチルカーボネートの合成方法としては、二酸化炭素

とメタノールを原料とし、高圧条件下で反応させてジメチルカーボネートを得る方法がある。しかし、反応時に生成する水が原因となって、収率や選択率が低いという問題があった。

【0004】

また、工業的製法としては、毒性の強い有機塩素化合物であるホスゲンまたは一酸化炭素(CO)とメタノールを原料とするエステル化反応によりジメチルカーボネートを得るプロセスが一般的に知られている。

【0005】

一方、近年では、超臨界状態のCO₂と、アセトンジメチルアセタール(2,2-ジメトキシプロパンともいう)とを原料として、ジメチルカーボネートを得る合成スキームが開発されている。かかる合成スキームでは、アセトンジメチルアセタールに、30MPa、180℃、ジブチルすず触媒の下で、超臨界状態のCO₂を反応させる。しかし、ジブチルすず触媒もまた毒性が強く、比較的高価であり、反応条件も厳しいため、工業的に有利な方法であるとはいえない。さらには、かかる反応によるジメチルカーボネートの収率は5%程度であり、経済的に不利であった。

【0006】

さらなる従来技術として、特許文献1に一酸化炭素と亜硝酸メチルとを原料とし、白金族金属またはその化合物からなる固体触媒の存在下で、気相反応による炭酸ジメチルの製造を連続的に行う方法が開示されている。しかし、かかる方法は、毒性のあるCOを原料として用いるため、ハンドリング性に問題がある。

【0007】

特許文献2には、白金金属を含んでいる不均一触媒上で、一酸化炭素と亜硝酸メチルとを連続気相反応させることにより、ジメチルカーボネートを製造する方法が開示されている。しかし、かかる方法も、毒性のあるCOを原料として用いるため、ハンドリング性に問題がある。

【0008】

また、特許文献3には、炭酸エチレンとエタノールを原料として、エステル交換反応によりジメチルカーボネートを製造する方法が開示されている。しかし、

かかる方法は、反応選択性が反応温度等の操作条件に大きく作用されるため、反応条件をシビアにコントロールするためのシステムが大掛かりになるという点で問題がある。

【0009】

【特許文献1】

特開平6-025104号公報

【特許文献2】

特開平7-069995号公報

【特許文献3】

特開平10-036297号公報

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、アセトンジメチルアセタールと超臨界状態の CO_2 とからジメチルカーボネートを得るための触媒であって、転化率が高くハンドリングが容易かつ経済的なジメチルカーボネート合成触媒を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、アセトンジメチルアセタールと超臨界状態の CO_2 とからジメチルカーボネートを得るためのジメチルカーボネート合成触媒であって、固体酸点を有する化合物からなる担体に、強酸を担持させてなるものである。

【0011】

前記強酸が、 SO_4^{2-} または PO_4^{3-} から選択される一以上の化合物を含むことが好ましい。好ましい強酸である SO_4^{2-} または PO_4^{3-} としては、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 由来のものをを用いることができる。

【0012】

また、前記固体酸点を有する化合物が、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 から選択される一以上であることが好ましい。従って、これらを単独で用いて担体としても、これらのうちの2以上を混合して担体としてもよい。また、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 から選択される一以上からなる担体の比表面積が $40 \sim 200 \text{ m}^2$

/gであることが好ましい。

【0013】

本発明に係るジメチルカーボネート合成触媒は、安価で取り扱いやすく、ジメチルカーボネートの収率が従来の方法と比較してはるかに高いため、工業的に有利に用いられる。また、このジメチルカーボネート合成触媒を用いて実施される、メタノールと CO_2 とからジメチルカーボネートを得るシステムは、不要な副生成物等を排出することなく、クリーンで効率が良いため、ジメチルカーボネートの大量生産に応用することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を実施の形態を挙げて詳細に説明する。

【0015】

本発明の一実施形態によれば、固体酸点を有する化合物からなる担体に、強酸を担持させてなるジメチルカーボネート合成触媒を提供する。アセトンジメチルアセタールと CO_2 とからジメチルカーボネートを得る反応においては、 CO_2 を活性化吸着し、メタノールを脱水させることができる触媒が必要とされる。

【0016】

固体酸点を有する化合物とは、種々の固体、特に金属の酸化物(Al_2O_3 、 V_2O_5 等)、硫化物(ZnS 等)、硫酸塩(NiSO_4 、 CuSO_4 等)、リン酸塩(AlPO_4 、 Ti リン酸塩等)、塩化物(AlCl_3 、 CuCl_2 等)、粘土、鉱質、ゼオライトなどをいい、固体酸が酸塩基触媒作用を行うものをいう。本実施形態においては、特に、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 を用いることが好ましい。これらの化合物は高比表面積でかつ、適度な酸点を有するため、 SO_4^{2-} または PO_4^{3-} を安定担持させるのに有効だからである。これらの化合物を担体として用いるときは、単独で用いてもよく、これらのうちの2以上を混合して用いても良い。

【0017】

さらに、このような固体酸点を有する化合物の中でも、比表面積が大きいものを用いることが好ましい。比表面積が大きい化合物は、 CO_2 の吸着能が高く、

反応促進に寄与するからである。具体的には、比表面積が $40 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ のものを用いることが好ましく、 $70 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ のものを用いることがさらに好ましい。しかし、本発明は、これよりも比表面積の大きいものを排除するものではない。

【0018】

担持させる強酸としては、 SO_4^{2-} または PO_4^{3-} を用いることが好ましい。しかし、これ以外にも強酸であれば、前記担体に担持させることができる。 SO_4^{2-} または PO_4^{3-} としては、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 由来のものを用いることができる。

【0019】

固体酸点を有する化合物に対し、 SO_4^{2-} または PO_4^{3-} が、 $0.1 \sim 6$ 重量% となるように担持させることがさらに好ましく、 $2 \sim 4$ 重量% となるように担持させることがさらに好ましい。

【0020】

次に、本発明に係るジメチルエーテル改質触媒を、その製造方法により説明する。固体酸点を有する化合物からなる担体は、次のようにして調製する。

具体的には、担体として、ジルコニウム (Zr)、アルミニウム (Al)、チタン (Ti) のうち少なくとも一種類を含む水酸化物または酸化物を調製する。これらは、上記金属塩にアンモニア水等のアルカリを添加することにより沈澱させて得られる。このとき、金属塩とアルカリの混合比は、モル比で $1:1 \sim 1:15$ とすることが好ましく、モル比で $1:2 \sim 1:6$ とすることがさらに好ましい。

【0021】

さらにこのような沈澱を酸化物とするには、これらの水酸化物を熱分解するなど、通常用いられる方法により実施することができる。なお、これらの熱分解に必要な温度は 300°C 以上であるが、好ましくは反応条件から担体として安定に保つことができる温度である $400^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の範囲である。

【0022】

このようにして調製される担体は、酸化物でも、水酸化物でもよく、固体酸点

を有するものであれば使用することができる。特に、触媒成型が比較的行い易く、成型強度が保てるという理由から、酸化物である ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 を用いることが好ましい。

【0023】

担体へ添加する SO_4^{2-} または PO_4^{3-} の前駆物質としては、500℃程度で焼成することにより SO_4^{2-} または PO_4^{3-} となるものであれば如何なる物質でも良い。例えば硫酸、硫酸アンモニウム、リン酸、リン酸アンモニウムなどを用いることができるが、これらには限定されない。

【0024】

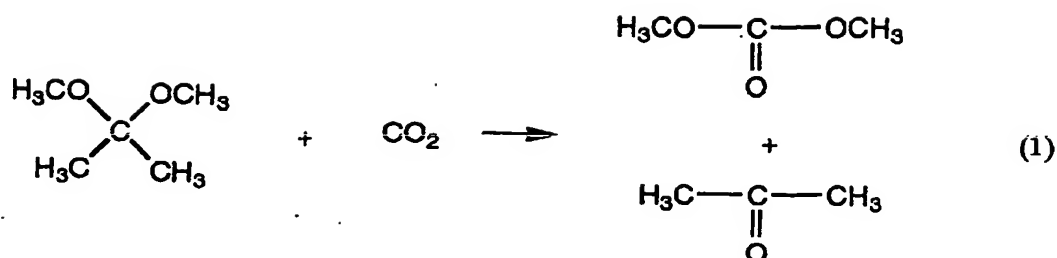
触媒成分の添加方法としては、 SO_4^{2-} または PO_4^{3-} の前駆物質を約0.01～10モル濃度、好ましくは約0.1～5モル濃度で含む水溶液に、水酸化物或いは酸化物からなる担体を浸せきさせ、もしくは水溶液を含浸させて処理する方法等を採用することができる。次いで、強酸を担持させて得られた触媒は焼成される。焼成条件は、 SO_4^{2-} または PO_4^{3-} の前駆物質による処理後に、約400～800℃、好ましくは約450～700℃で約0.5～30時間焼成して安定化させるのが好ましい。上記手法により調製された触媒は、酸性点を有する SO_4^{2-} または PO_4^{3-} を含む金属酸化物となる。

【0025】

次に、本発明に係るジメチルカーボネート合成触媒を用いたジメチルカーボネートの合成システムについて説明する。以下に、ジメチルカーボネートの合成スキームを示す。

【0026】

【化1】



【0027】

システムの起動時は、出発物質として、アセトンジメチルアセタールと超臨界状態のCO₂を等モル必要とする。式(1)に示すように、本発明に係るジメチルカーボネート合成触媒の存在下で、これらを反応させる。この反応により、約20～40%の転化率で目的のジメチルカーボネートを生成し、同時に副反応物であるアセトン（ジメチルケトン）を生成する。

【0028】

二酸化炭素の臨界温度は31.3℃、臨界圧は7.3MPaである。従って、本発明に係る触媒を用いた反応では、CO₂が超臨界状態にある条件下でアセトンジメチルアセタールと反応させることができる。具体的には、反応温度が150～200℃、反応圧力が10～30MPaの範囲で、本発明の触媒を用いた反応が実施されることが好ましい。

【0029】

このようにして、システムが通常運転に入れば、アセトンジメチルアセタールを、副生成物のアセトンから製造することができる。このため、アセトンジメチルアセタール自体を別途、供給する必要はない。式(1)で表される反応に使用される超臨界状態のCO₂と、式(2)で表される反応に使用されるメタノールとをシステムに随時供給することにより、式(1)(2)で表される反応を進行させ、ジメチルカーボネートを得ることができる。

【0030】

本発明に係るジメチルカーボネート合成触媒を用いた上記のシステムは、別途処理が必要となる副生成物を排出することなく、安価で供給しやすいCO₂とメタノールのみを原料としてジメチルカーボネートを得ることができるクリーンなシステムであり、ジメチルカーボネートの工業的な大量生産に好ましく使用できる。

【0031】

より具体的には、本発明に係るジメチルカーボネート合成触媒を用いたジメチルカーボネートの合成システムは、メタノール合成プラントの一部として組み込むことができる。この場合、製品メタノール及びメタノール合成原料ガスのオフガスから、CO₂を得ることができる。

【0032】

【実施例】

次に、実施例を示して本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例は本発明を制限するものではない。

【0033】

<実施例1>触媒1の調製

オキシ塩化ジルコニウム ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 2kgを純水15Lに溶解させ、攪拌しながらアンモニア水をpH10になるまで徐々に滴下し、生成した水酸化ジルコニウムを一昼夜熟成後、ろ過、洗浄して、110℃で真空乾燥し、約800gの水酸化ジルコニウムの白色粉末担体を得た。この複合金属水酸化物の担体を0.5モル濃度の硫酸中に浸漬、過剰の硫酸をろ過した後、乾燥し600℃で3時間焼成し、触媒1 (SO_4^{2-}/ZrO_2) を得た。

【0034】

<実施例2>触媒2の調製

オキシ塩化ジルコニウム ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 2kgを純水15Lに溶解させ、攪拌しながらアンモニア水をpH10になるまで徐々に滴下した。生成した水酸化ジルコニウムを一昼夜熟成後、ろ過、洗浄、110℃で真空乾燥し、更に650℃で焼成して、650gの酸化ジルコニウムの白色粉末約担体を得た。この複合金属水酸化物の担体を1モル濃度のリン酸中に浸漬、過剰のリン酸をろ

過した後、乾燥し 550℃ で 3 時間焼成して、触媒 2 ($\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2$) を得た。

【0035】

<実施例 3> 触媒 3 及び触媒 4 の調製

実施例 2 で、担体成分として使用したオキシ塩化ジルコニウムの代わりに、それぞれ 4 塩化チタン、硝酸アルミニウムを用いたこと以外は実施例 2 と同様の方法で触媒 3 及び 4 を得た。

【0036】

<実施例 4> 触媒 5 の調製

ジルコニア市販オキシ塩化ジルコニウム ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 2 kg と硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 2.33 kg を純水 15 L に溶解させ、攪拌しながらアンモニア水を pH 10 になるまで徐々に滴下し、生成した水酸化ジルコニウム・水酸化アルミニウム ($\text{Zr}(\text{OH})_x \cdot \text{Al}(\text{OH})_x$) 複合金属水酸化物を一昼夜熟成後、ろ過、洗浄、110℃ で真空乾燥し、白色粉末担体約 1500 g を得た。この複合金属水酸化物の担体を 2 モル濃度のリン酸中に導入、過剰のリン酸をろ過した後、乾燥し 550℃ で 3 時間焼成して、触媒 5 ($\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) を得た。

【0037】

<実施例 5> 触媒 6 の調製

実施例 4 で担体成分として使用したオキシ塩化ジルコニウムの代わりに 4 塩化チタンを用いたこと以外は実施例 4 と同様の方法で触媒 6 を得た。

【0038】

<比較例> 比較触媒 1 及び比較触媒 2 の調製

実施例 2 で調製した担体の酸化ジルコニウムを比較触媒 1 として、また実施例 3 で調製した担体の酸化アルミニウムを比較触媒 2 とした。

【0039】

これらの触媒の組成と、その表面積について表 1 に示す。

【表 1】

触媒番号	触媒組成	比表面積(m ² /g)
触媒 1	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	45
触媒 2	PO ₄ ³⁻ /ZrO ₂	55
触媒 3	PO ₄ ³⁻ /TiO ₂	61
触媒 4	PO ₄ ³⁻ /Al ₂ O ₃	102
触媒 5	PO ₄ ³⁻ /ZrO ₂ ・Al ₂ O ₃	88
触媒 6	PO ₄ ³⁻ /TiO ₂ ・Al ₂ O ₃	95
比較触媒 1	ZrO ₂	52
比較触媒 2	Al ₂ O ₃	105

【0040】

＜実施例 6＞触媒のジメチルカーボネート合成活性評価

実施例 1～5 及び比較例において調製した触媒を用いてジメチルカーボネート合成活性を評価した。合成反応は、オートクレーブを用いて、原料である二酸化炭素 (CO₂) と、メタノールと、アセトンジメチルアセタール (ADA) とを、それぞれ、21.3 g、3.2 g、3.2 g となるように混合し、触媒量を 0.5 g として、185℃、30 MPa の条件下で実施した。結果は、反応して生成したジメチルカーボネート (DMC) の濃度により評価した。触媒 1～6 及び比較触媒 1 及び 2 を用いて反応させた場合のジメチルカーボネートの収率比を触媒の活性比較として表 2 に示す。

【0041】

【表 2】

触媒活性評価用反応条件及び活性比較

	触媒 1	触媒 2	触媒 3	触媒 4	触媒 5	触媒 6	比較 触媒 1	比較 触媒 2
DMC 収率比 ¹⁾	0.30	1.00	0.92	0.80	0.95	0.86	<0.01	<0.01
温度	185 °C							
圧力	30 MPa							
触媒量	0.5 g							
原料 (CO ₂ /MeOH/ADA)	21.3 g / 3.2 g / 3.2 g							

1) 最も高活性であった触媒を用いた場合の収率を 1 として、相対値で示す。

【0042】

表 2 の結果より、従来型の触媒と比較して、本発明にかかる触媒は収率を大幅に上昇させることがわかった。

【0043】

【発明の効果】

本発明に係るジメチルカーボネート合成触媒は、CO₂の超臨界条件下で使用可能であり、アセトンジメチルアセタールと超臨界状態のCO₂とから、従来の 5 倍以上である約 27% の高転化率で、ジメチルカーボネートを得ることができる。また、本発明に係るジメチルカーボネート合成触媒は、固体酸触媒を用いるため、従来のホスゲンやCOを用いる場合と異なり毒性がなく、ハンドリングが容易であり、さらにコストの点でも有利である。

【0044】

さらに、かかるジメチルカーボネート合成触媒を用いることで、メタノール、CO₂を原料とし、反応中間体としてアセトンジメチルアセタールを経由してジメチルカーボネートを生成するシステムを構築することができる。かかるシステムは、従来の方法では反応平衡上不可能であったため、本発明のクリーンなシステムは、工業的にジメチルカーボネートを製造する際に非常に有利となる。さらに、このようなシステムは、燃料電池用の原料を得るためのシステムに組み込むことができ、効率の良い燃料電池の運転を実施するためにも有望である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 CO_2 の超臨界条件下で、転化率が高くハンドリングが容易かつ経済的なジメチルカーボネート合成触媒を提供すること。

【解決手段】 固体酸点を有する化合物からなる担体に、 SO_4^{2-} または PO_4^{3-} を担持させてなる、アセトンジメチルアセタールと超臨界状態の CO_2 とからジメチルカーボネートを得るためのジメチルカーボネート合成触媒。固体酸点を有する化合物が、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 のうちの一以上であることが好ましい。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-113664
受付番号	50300643885
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 4月21日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 4月18日
-------	-------------

次頁無

【書類名】 手続補正書
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-113664
【補正をする者】
【識別番号】 000006208
【氏名又は名称】 三菱重工業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100099623
【弁理士】
【氏名又は名称】 奥山 尚一
【手続補正1】
【補正対象書類名】 特許願
【補正対象項目名】 発明者
【補正方法】 変更
【補正の内容】
【発明者】
【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内
【氏名】 大空 弘幸
【発明者】
【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内
【氏名】 小林 一登
【発明者】
【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内
【氏名】 清木 義夫
【発明者】
【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内
【氏名】 安武 聡信
【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三菱重工業株式会社内
【氏名】 飯嶋 正樹
【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三菱重工業株式会社内
【氏名】 尾口 彰
【その他】 上記、発明者：大空 弘幸、小林 一登、清木 義夫、安武 聡信、飯嶋 正樹、尾口 彰とすべきところ、「清木 義夫」を「清水 義夫」と誤って記載してしまいました。ここに、訂正いたします。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-113664
受付番号	50400624095
書類名	手続補正書
担当官	小野木 義雄 1616
作成日	平成16年 4月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成16年 4月13日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006208]

1. 変更年月日 1990年 8月10日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
氏 名 三菱重工業株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月 6日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区港南二丁目16番5号
氏 名 三菱重工業株式会社